

PRODUCTION OF MICROPOROUS MEMBRANE

Patent number: JP63141610
Publication date: 1988-06-14
Inventor: SASAKI JUN; others: 03
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: B01D13/04; C08J9/28; C08J9/42
- european:
Application number: JP19860285999 19861202
Priority number(s):

Abstract of JP63141610

PURPOSE: To produce the title polysulfone-based microporous membrane having a high water permeating rate, excellent hydrophilicity, and an internal dense layer by pouring a soln. contg. polysulfone and polyvinylpyrrolidone, dipping the material in a coagulation bath, washing the obtained microporous membrane with a polyhydric alcohol, and then washing the membrane with water.
CONSTITUTION: Polysulfone and polyvinylpyrrolidone are dissolved in a solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone to obtain a membrane forming soln. The soln. is poured over a glass sheet, the air with the controlled temp., relative humidity, and velocity is blown upon the surface of the poured liq. film, and then the material is immediately dipped in the coagulation bath of water, etc., to make a microporous membrane. The membrane is released from the glass sheet in the coagulation bath, washed with a polyhydric alcohol such as diethylene glycol, and then washed with water to wash out the polyvinylpyrrolidone so that the content of the polyvinylpyrrolidone is controlled to 1-15%. The microporous membrane is thus produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-141610

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月14日

B 01 D 13/04
C 08 J 9/28
9/42

1 0 1

N-8314-4D

8517-4F

8517-4F ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 微孔性膜の製造方法

⑯ 特 願 昭61-285999

⑰ 出 願 昭61(1986)12月2日

⑱ 発 明 者 佐々木 純 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 橋 本 斉 和 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 発 明 者 成 尾 匡 一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

微孔性膜の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ポリスルホンとポリビニルピロリドンを含む溶液を溶媒に溶解した溶液を支持体に流延し、凝固浴に浸漬する工程よりなるポリスルホン系微孔性膜の製造方法において、得られた微孔性膜を多価アルコールで洗浄後、水洗し、膜中のポリビニルピロリドンの含有量を1～5%にすることを特徴とするポリスルホン系微孔性膜の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は微孔性膜の製造方法に関するものであり、特に製薬工業における薬剤、食品工業におけるアルコール飲料等の濾過、および前記製造工業及び半導体製造工業を初めとする微細な加工を行う電子工業分野、原子力工業、さらに諸工業の実験室等において使用される超純水製造のための精製水、純水等の濾過に用いられ、10μm以下特

に1μm以下サブミクロンオーダーの微粒子や微生物を効率よく濾過する精密濾過用微孔性膜の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来製薬工業、食品工業、電子工業、原子力工業分野において、水系、非水系の0.1～5μm程度の微粒子除去、菌除去などに用いられる精密濾過用微孔性膜およびその製造方法に関してはセルロースエステル、脂肪族ポリアミド、ポリフルオロカーボン、ポリスルホン、ポリプロピレン等を原料とするものが開示されている(例えば特公昭48-40050号、特開昭58-37842号、特開昭58-91732号、特開昭56-154051号各公報参照)。

このような微孔性膜は、その内部に存在する微孔の孔径が膜厚方向に実質的に変化せず、膜の両表面の孔径が実質的に変わらない所謂対称膜と、膜厚方向に孔径が連続的または不連続的に変化し、膜の一方の表面の孔径と他方の表面の孔径とが異なっている所謂非対称膜と膜厚方向に孔径分布を

有し、膜内部に最小孔径層を有する内部緻密層膜と呼ばれる構造を有するものと分類される。

これらのうち対称膜は、特開昭58-98015号に記述されているが、透過にあたって膜全体が流体の流れに対して大きな抵抗を示し、小さな流速しか得られない（即ち、単位面積当たり、単位時間当たり単位差圧当たり小さな流量しか得られない）上、目詰まりがしやすく透過寿命が短い、耐ブロッキング性がない等の欠点があつた。

一方非対称膜は特公昭55-6406号、特開昭56-154051号に記載されている如く緻密層と呼ばれる孔径の小さい層を膜の片方の表面にもち比較的大きい穴をもう一方の表面にもったものである。これを透過液の流れに対し大きい穴をもった面を向けると実質的には透過除去されうる最小の微粒子はこの緻密層で捕捉されるというように、膜の厚みをすべて有効に濾材として活用することができるので、注意深く使用する場合には、透過流量を増加せしめることも膜の寿命を延ばすことも可能であり、この意味で優れた微孔性

膜である。

しかしながら、この場合には緻密層が極めて重要であるにもかかわらず従来、この緻密層が表面にあるために透過その他で傷がつきやすく、微粒子の漏洩をきたし易いという欠点があつた。

かかる欠点を補うために、内部緻密層膜即ち孔径の小さな層が透過膜内部に存在する構造が望まれ、特開昭58-150402号には非対称膜を2枚緻密層同士を密着し重ね合わせる不連続な構造が提案されている。しかしながら、このように2枚の非対称膜を重ねる透過系では、ひだ折りにしてカートリッジに収めた場合には、カートリッジ内の透過面積が小さくなり、モジュールとしての透過流量が小さくなるという欠点がある。

本発明者等は上記の欠点を解決すべく、膜内部に緻密層を形成する微孔性膜について検討し、かかる微孔性膜について先に出願を行つた（特願昭60-166984号）。

この微孔性膜の製造方法としては、ポリマーに膨潤剤と非溶媒を加えて溶媒に溶解してなる製膜

原液を、全く安定な溶液状態で支持体上に流延し、該液膜に溶媒の蒸発と空気中の水分の吸収を行いコアセルベーションを起させた後、該液膜を凝固浴に浸漬させ、しかる後微孔性膜を前記流延用支持体上より剝離することを特徴とするものである。

この製造方法で製作出来る膜形成用ポリマーは特に限定されるものではないが、これらの中でも特にポリスルホンが好ましく、その膨潤剤としてポリビニルピロリドンが使用され、非溶媒として水がよく用いられる。またポリスルホンの良溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドンがよく用いられる。上記製造方法で製作されたポリスルホン系微孔性膜は、内部緻密層膜として優れた構造および性能をもつものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、この様にして作られたポリスルホン系の内部緻密層をもつた微孔性膜においては親水性には優れているが、使用していると透水速度が小さくなるという欠点があつた。

本発明の目的は上記の欠点を解消し、透水速度

が早く、親水性も優れているポリスルホン系の内部緻密層をもつた微孔性膜の製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明者等は検討結果膜中にポリビニルピロリドンの含有量が多いと透過使用時に膨潤することによつて孔を塞ぐため透水抵抗が大きくなるということを見出し、ポリビニルピロリドンを洗浄処理することに着目した。

本発明の上記目的は、ポリスルホンとポリビニルピロリドンを溶媒に溶解した溶液を支持体に流延し、凝固浴に浸漬する工程よりなるポリスルホン系微孔性膜の製造方法において、得られた微孔性膜を多価アルコール例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等で洗浄後、水洗し、膜中のポリビニルピロリドンの含有量を1～5%にすることを特徴とするポリスルホン系微孔性膜の製造方法によつて達成される。

なお、多価アルコールは水溶液として用いても

よい。

本発明の微孔性膜の製造方法の最も効果的な実施態様について第1図を用いて説明する。

第1図において、ポリスルホンをジャケット付溶解釜1で溶解する。その時微細孔形成に必要な非溶媒として水、膨潤剤としてポリビニルピロリドン等が添加混合される。この溶液は脱泡後、送液ポンプ2により流延用の注液器3に送られ、注液器3より流延用支持体4としてのポリエステルフィルム上に安定した溶液状態の溶液を液膜5として流延する。流延された液膜5の表面に空気調節装置6で調節した空気を吹出口7より当てた後、ポリマーに対し非溶媒でありポリマーの溶液に相溶性を有する液を収容する凝固液槽8に浸漬させる。

液膜5は流延後調節した空気に吹かれることによつて液膜の表面から内部に向つてコアセルベーションを起こし、微細なコアセルベーション相を液膜5の表面から内部に向つて形成し、凝固液槽(凝固液としては水)8の中でその微細なコアセ

の繰り返し単位で表されるポリマーが好ましい。

本発明のポリスルホン系微孔性膜の製造は、上記ポリマーを① 良溶媒、② 良溶媒と非溶媒の混合溶媒、または③ ポリマーに対する溶解性の程度が異なる複数種の溶媒の混合したものに溶解して製膜原液を作製する。

この場合のポリスルホンの良溶媒としては、通常膜形成用ポリマーの良溶媒であり、かつ凝固浴に浸漬した場合に速やかに凝固液と置換されるものが使用される。多くの場合、凝固液としては水及び／又は水と相溶性のある有機溶媒が使用されるので、凝固液と相溶性のある極性溶媒を使用することが好ましい。例えば、ジオキササン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンあるいはこれらの混合溶媒が適当である。

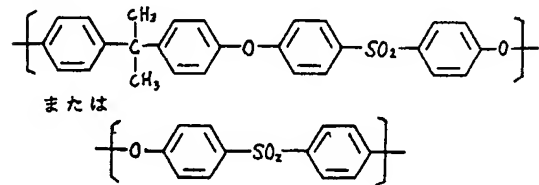
また本発明における非溶媒を混合する場合の非溶媒としては、水、セルソルブ類、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコール、グリセリ

ルベーション相を微細孔として固定させると同時に液膜5の相分離によつて、微細孔以外の細孔を形成し、微孔性膜9を形成する。しかる後、微孔性膜9を流延用支持体4より剥離させる。

流延用支持体4は流延用支持体巻取機10へ、剥離した微孔性膜9は水洗槽11で水洗し引続き多価アルコールによりポリビニルピロリドン(以下、PVPと称す)を洗い出す多価アルコール洗浄処理槽12を経て水洗槽13を通りPVPの含有量を1~5%にし乾燥機14を経て巻取機15に巻取られる。

上記の製造方法により、改良されたポリスルホン系微孔性膜を製造することができる。

本発明において用いられるポリスルホン及び／又はポリエーテルスルホンは



ン等があげられる。

非溶媒の良溶媒に対する割合は、混合液が均一状態を保てる範囲ならば如何なる範囲でもよいが、重量%で5~50%が好ましい。

また、多孔質構造を制御するものとして膨潤剤と称される無機電解質、有機電解質または高分子又はその電解質をポリマー溶液に加える。

膨潤剤としては、ポリビニルピロリドンの外に、食塩、塩化リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化亜鉛等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の有機酸の金属塩、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の高分子電解質、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルメチルタウリン酸ナトリウム等のイオン系界面活性剤等を併用してもよい。これらの膨潤剤は、単独で溶液に加えてもある程度の効果を示すが、これら膨潤剤を水溶液として添加する時に、特に顕著な効果を示すものである。膨潤剤水溶液

の添加量は添加によつて溶液の均一性が失われることがない限り、特に制限はないが、通常、溶媒に対して0.5容量%～10容量%である。また膨潤剤水溶液の濃度についても特に制限はなく、濃度の大きい方が効果が大きい、通常用いられる濃度としては1重量%～60重量%である。

製膜原液としてのポリマー溶液の濃度は5～35重量%、好ましくは10～30重量%である。35重量%を超えると、得られる微孔性膜の透水性が実用的な意味を持たない程小さくなり、また5重量%より低い濃度では十分な分離能を持った微孔性膜は得られない。

本発明の微孔性膜の製造方法は、上記の如くして得られた製膜原液を流延支持体上に流延し、流延された液膜の表面に調節した空気を適当な時間当てることにより、溶媒蒸気の蒸発量と雰囲気からの非溶媒蒸気吸収量（湿分の吸収）を適宜調節することにより内部緻密層膜を製造することができる。この場合、表面層付近にのみコアセルベーションをおこさせるために、極めて短時間に、均

一な溶媒の蒸発と非溶媒蒸気の吸収をおこさせ、直ちに凝固させる必要がある。この溶剤の蒸発と非溶媒蒸気の吸収を調節することにより、緻密層の深さおよびその孔径を調節することができる。

また本発明の微孔性膜の内部緻密層膜を効果的に作るためには、特に製膜原液中にポリマーの良溶媒だけではなく、非溶媒や膨潤剤をあらかじめ加えておく必要がある。これらの非溶媒や膨潤剤としては、例えば、前述の水、ポリエチレングリコール、そしてポリビニルピロリドン、等をあげることができる。

上記の製造条件は、ポリマー種、溶媒種、非溶媒種、膨潤剤種ポリマー濃度および流延時の雰囲気等により異なるので、ミクロ相分離の時間と、膜の構造を検討し、最適の条件を見出す必要がある。見いだされた条件は、流延膜からの溶媒の蒸発量と非溶媒蒸気の吸収量を種々の方法により調節することによつて制御することができる。

流延した液膜から一定量の溶媒が蒸発し、一定量の非溶媒蒸気を吸収するように調節する方法と

しては、流延部から凝固液までのポリマー溶液の経路に覆いをかけて、流延後凝固浴に浸漬するまでの時間を調節したり、この雰囲気中の溶媒蒸気圧、非溶媒蒸気圧、温度並びに送風、排風速度等を調節するなどの方法を取る。

凝固液から離脱したポリマー溶液は自己支持性をもつに至り、補強のため密着していた流延用支持体から剝離されて水洗浴に浸漬される。水洗後は多価アルコールによる洗浄処理後水洗し、膜中のPVPの含有量を1～5%に調整するが、PVPが5%以上微孔性膜の中に残ると濾過使用時に膨潤して孔を塞ぐため透水抵抗が大きくなる。また1%以下では親水性の効果がなく濾過膜としての機能が低下する。その後巻取ることによつて目的のポリスルホン系微孔性膜を製造することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例-1～4 比較例1

ポリスルホン（UCC社製 P-3500）
15部、N-メチル-2-ピロリドン 72部、
ポリビニルピロリドン 13部、水1.2部を均一に溶解して製膜原液を得る。この溶液を安定した溶液状態でガラス板上に製品厚さ180μmになるようキャストイングコーターを通して流延し、25℃相対湿度50%に調節した空気を風速1.2m/secで流延した液膜表面に当たった後、直ちに25℃の水を滴した凝固浴槽へ浸漬して微孔製膜を作った。

微孔性膜は凝固後水中でガラス板より剝離し、ジエチレングリコール75℃中で5分間処理を行ない、次いで水洗いを行い微孔性膜を得た。得られた膜の平均孔径は0.2μmであつた。

ジエチレングリコール処理温度を変化させた場合の膜中のポリビニルピロリドン残留量と膜の親水性、純水の透水速度の変化を第1表に示した。



第 1 表

項目 実験No	ジエチレ ングリコ ールの処 理温度で	親水性 *(注1) sec	透水 速度 ml/cm ² /min	PVP の残留 量 %
比較例-1	未処理	1 以下	4.7	10
実施例-1	70	"	38	5
" -2	80	"	47	4
" -3	90	"	56	3
" -4	100	1. 一部 吸水む ら	42	1
比較例-2	120	10. 吸 水むら	37	0.8

(注1) 膜の親水性は乾燥した微孔性膜を水面上に浮かべ、水が微孔性膜表面に浸み出して来る時間を測定した。時間が短い方が親水性が大きいことを示す。

(注2) PVPを定量する方法

膜中のPVPの定量は、柳本C. H. NコーダーMT-3型によつて膜中のN含有量として求めPVPに換算した。

なると親水が低下して一部吸水むらが起り初めることを示している。また同時に透水速度も低下し始める。この事からPVP残留量を1～5%の範囲内にすることが必要であることが判る。

(発明の効果)

本発明のポリスルホンとポリビニルピロリドンとを溶媒に溶解した溶液を支持体に流延し、凝固浴に浸漬する工程よりなるポリスルホン系微孔性膜の製造方法において、得られた微孔性膜を多価アルコールで洗浄後、水洗し、膜中のポリビニルピロリドンの含有量を1～5%にすることを特徴とするポリスルホン系微孔性膜の製膜方法により、透水速度が早く透過流量の大きい、微粒子ならびに細菌等を効率良く捕捉できる透過寿命の長い微孔性膜を得ることができた。

また少量のポリビニルピロリドンがポリスルホンの可塑性として膜に柔軟性を与え、カートリッジ加工適性(ブリーツ状に加工する)に優れた膜を得ることができた。

4 図面の簡単な説明

実施例-5～7 比較例-3

実施例1～4と同じ条件で微孔性膜を作り、PVPを洗出する多価アルコールとしてジエチレングリコールの代わりに50%グリセリン水溶液を用いて処理温度を変えて10分間処理をする。他はすべて実施例1～4と同様にして得られた膜の特性を第2表に示す。

第 2 表

項目 実験No	グリセリ ン水溶液 処理温度 で	親水性 sec	透水 速度 ml/cm ² /min	PVP 残留量 %
比較例-3	60	1 以内	32	8
実施例-5	80	"	40	3.2
" -6	100	5	45	2.6
" -7	110	10. 吸 水むら	42	1.0

上記のように、実施例1～7および比較例1～3の結果から明らかにPVPの洗出し処理温度が高いとPVPはよく洗出されて残留量は減少し、透水量が増加するが、PVP残留量が1%以下に

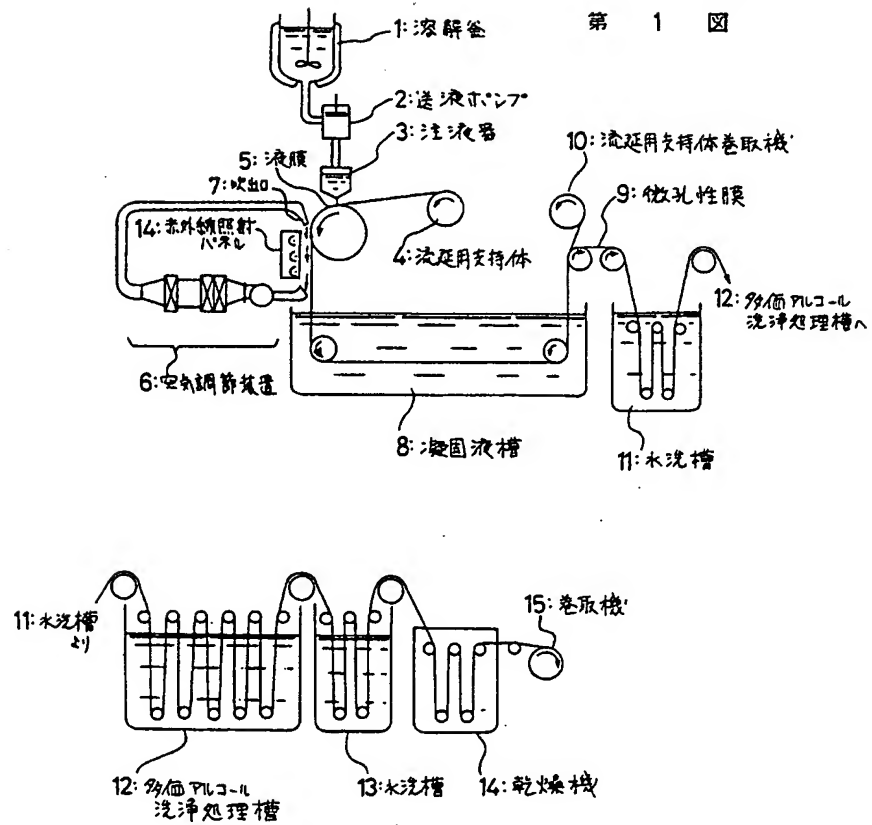
第1図は本発明による微孔性膜の製造方法の1実施例の説明図である。

- 1・・・溶解釜
- 2・・・送液ポンプ
- 3・・・注液器
- 4・・・流延用支持体
- 5・・・液膜
- 6・・・空気調節装置
- 7・・・吹出口
- 8・・・凝固液槽
- 9・・・微孔性膜
- 10・・・流延用支持体巻取機
- 11・・・水洗槽
- 12・・・多価アルコール洗浄処理槽
- 13・・・水洗槽
- 14・・・乾燥機
- 15・・・巻取機

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清隆
(ほか 3名)



第 1 図



第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

// B 29 C 41/12

B 29 K 81:00

105:04

B 29 L 7:00

識別記号

庁内整理番号

2121-4F

4F

⑦発 明 者 品 川 幸 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内